

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-116519

(43)Date of publication of application : 09.05.1995

(51)Int.Cl.

B01J 23/89  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
B01J 23/64  
B01J 23/652  
B01J 23/656

(21)Application number : 05-285763

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC  
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 20.10.1993

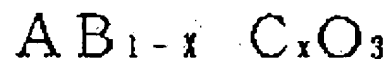
(72)Inventor : TSUJI RYUSUKE  
HAYAKAWA YOSHIO  
SUGIURA MASAHIRO  
UENO HIDEAKI  
MIZUNO TATSUJI

(54) EXHAUST GAS PURIFYING MATERIAL AND PURIFYING METHOD OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an exhaust gas purifying material having sufficient adsorption sites for NO<sub>x</sub> and capable of efficiently purifying NO<sub>x</sub> by forming the purifying material from a porous filter and a catalyst supported on the surface of the filter having a perovskite structure expressed by a specific formula.

CONSTITUTION: The exhaust gas purifying catalyst consists of the porous filter and the catalyst supported on the surface of the filter and having the perovskite structure, the chemical formula of which is expressed by the formula 1. In the formula, A is at least one kind of element selected from among lanthanum, strontium, cerium, barium or calcium, B is at least one kind of



element selected from among cobalt, iron, nickel, chromium, manganese or magnesium, C is at least one kind element selected from between platinum and palladium and  $0.05 \leq x \leq 0.2$ . The perovskite structure is a structure expressed by the formula 1, which is made by incorporating C element in crystal lattice B site having simple cubic structure expressed by ABO<sub>3</sub>.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.04.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-116519

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/89	Z A B	A 8017-4G		
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				
			B 0 1 D 53/ 36	Z A B
				1 0 4 B
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平5-285763

(22) 出願日 平成5年(1993)10月20日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 辻 龍介

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 早川 美穂

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化材および排ガス浄化方法

(57) 【要約】

【目的】 バティキュレート、HC、およびNO<sub>x</sub>が含まれる排ガスに対して有効に作用し、排ガス中のバティキュレート、HCを還元剤として作用させ、NO<sub>x</sub>を還元することによりこれらの物質を高効率で除去できる排ガス浄化材および排ガス浄化方法を提供する。

【構成】 排ガス浄化材は、耐熱性多孔質フィルターまたは耐熱性多孔質ハニカム担体と、該フィルターまたはハニカム担体の表面に担持された化学式がA B<sub>1-x</sub> C<sub>x</sub> O<sub>2</sub>で表されるペロブスカイト構造を有する触媒とからなり、排ガス浄化方法は、前記耐熱性多孔質フィルターまたは耐熱性多孔質ハニカム担体に担持した触媒によって、排ガス中に含まれるバティキュレートおよびHCを還元剤として作用させ、排ガス中のNO<sub>x</sub>を還元することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質フィルターと、

該フィルターの表面に担持された化学式が  $AB_{1-x}C_xO$ 、(Aはランタン、ストロンチウム、セリウム、バリウム、またはカルシウムのうちの少なくとも一種、Bはコバルト、鉄、ニッケル、クロム、マンガン、またはマグネシウムのうちの少なくとも一種、Cは白金またはパラジウムのうちの少なくとも一種、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ ) で表されるペロブスカイト構造を有する触媒と、  
 からなることを特徴とする排ガス浄化材。

【請求項2】 多孔質ハニカム担体と、

該ハニカム担体の表面に担持された化学式が  $AB_{1-x}C_xO$ 、(Aはランタン、ストロンチウム、セリウム、バリウム、またはカルシウムのうちの少なくとも一種、Bはコバルト、鉄、ニッケル、クロム、マンガン、またはマグネシウムのうちの少なくとも一種、Cは白金またはパラジウムのうちの少なくとも一種、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ ) で表されるペロブスカイト構造を有する触媒と、  
 からなることを特徴とする排ガス浄化材。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の排ガス浄化材を用いて排ガスを浄化する方法であって、  
 多孔質フィルターまたは多孔質ハニカム担体に担持した触媒によって、排ガス中に含まれる微粒子状物質および/または炭化水素を還元剤として作用させ、排ガス中の窒素酸化物を還元することを特徴とする排ガス浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガス中に含まれる窒素酸化物(以下、 $NO_x$ と称する)を還元除去できる排ガス浄化材、およびその排ガス浄化材を使用した排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、地球環境保護の観点から大気への保全は重要なテーマの一つであり、広い技術分野にわたってこの問題に対して研究が進められている。とりわけ、大気中に含まれるオゾン、 $NO_x$ 、浮遊粒子状物質は、人体や自然環境に対して有害であるために、発生源からの根絶が課題となっている。

【0003】 ディーゼルエンジン等から排出される $NO_x$ 、炭化水素(HC)、および微粒子状物質(以下、パティキュレートと称する)についても上記観点からそれらの除去方法が種々検討されている。

【0004】 その一つは、耐熱性フィルターを用いて排ガスを濾過することによりパティキュレートを捕集し、フィルターの捕集能力が低下した時点でフィルターを加熱して捕集したパティキュレートを燃焼させ、フィルターを再生する方法である(例えば、特開昭61-464

13号公報(A))。

【0005】 また、排ガス中に、水素、アンモニア、低分子量炭化水素などの還元剤を添加して $NO_x$ を積極的に還元浄化する方法も提案されている(特開平1-7930号公報(B))。

【0006】 一方、特開平4-363119号公報

(C)には、耐熱多孔性フィルター上に(a)アルカリ金属元素と、(b)Cu、Co、Mn、およびVの1種または2種以上と、(c)希土類元素とを担持した排ガス浄化材と、その排ガス浄化材を用いて主として排ガス中のパティキュレートと炭化水素を還元剤として作用させて $NO_x$ を還元する技術が開示されている。この方法は、HC、パティキュレートが還元剤として作用し、 $NO_x$ が同時に還元除去されるという優れた方法である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記(A)の方法では、パティキュレートは捕集されるが $NO_x$ は排出されてしまうという問題点がある。さらに、フィルター再生時には捕集物が燃焼し、フィルター温度が急速に上昇するためにフィルターの寿命が短くなるという問題点も生じる。

【0008】 また、前記(B)の方法では、自動車などの移動しつつ排ガスを発生するものに対しては、還元剤を積載することには安全上の観点からさらに検討が必要とされ、また、パティキュレートが放出されてしまうという問題点がある。

【0009】 また、前記(C)の方法では、この排ガス浄化材に担持された触媒金属元素の作用では $NO_x$ を吸収する吸着点が十分でないために十分な活性が得られず、さらに活性を上げるためには、この $NO_x$ を吸収する吸着点を増やす必要がある。

【0010】 本発明は、前記従来技術の課題に対して成されたものであり、その目的は、 $NO_x$ の吸着点が十分に存在し、 $NO_x$ を高効率で浄化できる排ガス浄化材、および排ガス中のパティキュレート、HCを還元剤として作用させ、 $NO_x$ を還元する排ガス浄化方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

(第1発明) 本第1発明の排ガス浄化材は、多孔質フィルターと、該フィルターの表面に担持された化学式が  $AB_{1-x}C_xO$ 、(Aはランタン(La)、ストロンチウム(Sr)、セリウム(Ce)、バリウム(Ba)、またはカルシウム(Ca)のうちの少なくとも一種、Bはコバルト(Co)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、またはマグネシウム(Mg)のうちの少なくとも一種、Cは白金(Pt)またはパラジウム(Pd)のうちの少なくとも一種、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ ) で表されるペロブスカイト構造を有する触媒と、からなることを特徴とする。

【0012】(第2発明)本第2発明の排ガス浄化材は、多孔質ハニカム担体と、該ハニカム担体の表面に担持された化学式が $AB_{1-x}C_xO_x$ 、(Aはランタン(La)、ストロンチウム(Sr)、セリウム(Ce)、バリウム(Ba)、またはカルシウム(Ca)のうちの少なくとも一種、Bはコバルト(Co)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、またはマグネシウム(Mg)のうちの少なくとも一種、Cは白金(Pt)またはパラジウム(Pd)のうちの少なくとも一種、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ )で表されるペロプスカイト構造を有する触媒と、からなることを特徴とする。

【0013】(第3発明)また、本第3発明の排ガス浄化方法は、請求項1記載の多孔質フィルター、または請求項2記載の多孔質ハニカム担体に担持した触媒によって、排ガス中に含まれる微粒子状物質および/または炭化水素を還元剤として作用させ、排ガス中の窒素酸化物を還元することを特徴とする。ここで、微粒子状物質とは固体状の炭素微粒子や有機溶剤に可溶な高分子量炭化水素をいう。また、炭化水素とは主として気体状の炭化水素をいう。

【0014】

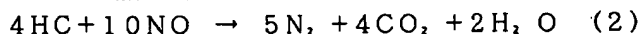
【作用】

(第1発明の作用)本第1発明の排ガス浄化材は、多孔質フィルターと、該フィルターの表面に担持された化学式が $AB_{1-x}C_xO_x$ 、で表されるペロプスカイト構造を有する触媒とから成る。ここで、AはLa、Sr、Ce、Ba、またはCaのうちの少なくとも一種、BはCo、Fe、Ni、Cr、Mn、またはMgのうちの少なくとも一種からなる。また、CはPtまたはPdのうちの少なくとも一種からなる。

【0015】ペロプスカイト構造とは、 $ABO_3$ で表される単純立方格子構造の結晶格子BサイトにC元素を組み入れ、 $AB_{1-x}C_xO_x$ としたものである。BとCは6個の酸素原子に囲まれ6配位をとる。Aは12個の酸素原子に囲まれ12配位をとる。理想的な単純立方格子は、BとCは6配位が保てるような原子価をもつと同時に、BとCのイオン半径は同程度のものである。BとCのイオン半径が異なる場合にはその程度に応じて結晶格子は歪んだ形になる。

【0016】Bに対してイオン半径の異なるCの量が増加、すなわちxの値が増すにつれて結晶形の歪みは大きくなる。xの値が0.2より大きくなると歪みが大きくなり、Cが結晶格子中に入らなくなる。また、0.05未満の場合にはCは結晶格子中には入るが、Cの量が少ないため触媒活性が低下する。このため、xの範囲は $0.05 \leq x \leq 0.2$ とする。

【0017】このペロプスカイト型構造の結晶構造は、\*



【0027】このように、パティキュレート、HCは、

\*前記のように、構成元素のイオン半径や原子価の違いにより、結晶構造に適度な歪みと格子欠陥を有するため $NO_x$ の吸着点が増大している。

【0018】さらに、本発明においては、化学式 $AB_{1-x}C_xO_x$ において、これらA、B、およびCで示される前記元素は、イオン半径や原子価の違いにより $NO_x$ の吸着点が増大しているうえに該元素自身が $NO_x$ の吸着性にも富むので、 $NO_x$ の浄化活性を高めている。

【0019】また、化学式 $AB_{1-x}C_xO_x$ において、PtまたはPdは金属イオンとして結晶構造内に組み入れられている。このため、PtまたはPdは多孔質フィルター表面に凝集することなく均一に分散していると推定されるので、パティキュレート等に対して十分な活性が得られる。また、 $NO_x$ の吸収量も増大する。

【0020】また、前記のようにPtまたはPdが活性化されているためパティキュレートの燃焼開始温度が下がり、フィルターの温度を従来より下げることができる。このために、排ガス中に存在する二酸化イオウガスの酸化が抑制され、硫酸(サルフェート)の発生も抑えることができる。

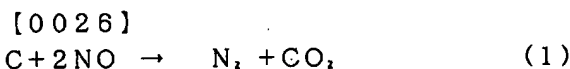
【0021】また、本第1発明においては担体がフィルターであるために、該フィルターにパティキュレート等が捕集でき、パティキュレートを効果的に除去できる。

【0022】(第2発明の作用)本第2発明の排ガス浄化材は、多孔質ハニカム担体と、該ハニカム担体の表面に担持された化学式が $AB_{1-x}C_xO_x$ 、で表されるペロプスカイト構造を有する触媒とから成る。ここで、AはLa、Sr、Ce、Ba、またはCaのうちの少なくとも一種、BはCo、Fe、Ni、Cr、Mn、またはMgのうちの少なくとも一種からなる。

【0023】本第2発明の作用は、第1発明の作用に加えて、担体がハニカム形状であるために、排ガス中にパティキュレートが含まれていてもこれらのパティキュレートがハニカム内部に過剰に蓄積されることがなく、このため圧力損失を低減できる。

【0024】(第3発明の作用)本第3発明の排ガス浄化方法は、請求項1記載の多孔質フィルター、または請求項2記載の多孔質ハニカム担体に担持した触媒によって、排ガス中に含まれるパティキュレートおよび/またはHCを還元剤として作用させ、排ガス中の窒素酸化物を還元浄化することを特徴とする。

【0025】パティキュレート、HCは、本第1発明または本第2発明の触媒によって、排出されたNOを主成分とする $NO_x$ を、下記の反応式で示す反応により還元する。



50  $NO_x$ を還元することにより自らは酸化されるので、非

常に効率よくバティキュレート、HC、および $\text{NO}_x$ を除去することができる。

#### 【0028】

【発明の効果】本第1発明および第2発明の排ガス浄化材によれば、 $\text{NO}_x$ を吸着できるので効率よく $\text{NO}_x$ を浄化できる。また、本第3発明の排ガス浄化方法によれば、排ガス中のバティキュレート、HCを還元剤として作用させて $\text{NO}_x$ を還元することによりこれらの物質を高効率で除去することができる。さらに、PtまたはPdは担体表面に凝集することなく均一に分散しているため、バティキュレートおよびHCに対する活性が向上し、これらの物質の酸化温度が下がるために、従来よりも低温でフィルターの再生が可能である。再生温度が下がるために、フィルターの破損が起こり難くなり、このためフィルターの寿命が長くなる。また、フィルターの温度を従来よりも低温に保てるために排ガス中に存在する二酸化イオウガスの酸化が抑制され、このため硫酸（サルフェート）の発生も抑えることができる。

#### 【0029】

##### 【実施例】

（発明の具体例）多孔質フィルターとしては、耐熱衝撃性が高く、平均粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ のバティキュレートを捕集するのに十分な細孔を有するものであれば限定しない。例えば、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、シリカ-アルミナ、アルミナ-ジルコニア、シリカ-ジルコニア、シリカ-チタニア、アルミナ-チタニア、ムライト、コーゼライトなどを使用することができる。

【0030】また、フィルターのタイプとしては、たとえば、ハニカム両端面の隣接する各孔を互い違いに閉塞させ、排ガスを隔壁のみから濾過するようにしたウォールフロータイプのものを使用することができる。

【0031】また、多孔質ハニカム担体としては、耐熱衝撃性の高いものを用いる。具体的には前記フィルター材料からなるセラミックスハニカムのほかに、ステンレス、鉄-クロム-アルミ合金からなるメタルハニカムなどを使用することができる。

【0032】化学式 $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_3$ で表されるペロブスカイト型構造の触媒においては、触媒活性種である前記C元素（PtまたはPd）は、その90%以上が結晶格子中に存在していることが望ましい。これにより、C元素の大部分が結晶構成原子として高分散で分散するために、 $\text{NO}_x$ の吸着や分解作用ならびにバティキュレートやHCの酸化作用が高められる。

【0033】次に、ペロブスカイト型構造を有する触媒を多孔質フィルターまたは多孔質ハニカム担体に担持するに際しては、触媒を高分散に担持させるために、分散媒としてポリビニルアルコール（PVA）等を使用するのがよい。また、分散剤や結合剤としてアルミナゾル、シリカゾル、ジルコニアゾルを使用してもよい。これら

分散剤や結合剤の量は、固形分比で3～15重量%がよく、触媒活性を低下させない必要最小限の量を使用する。

【0034】次に、ペロブスカイト型構造を有する触媒の製造方法について説明する。

【0035】この製造方法は、ペロブスカイト型構造の複合酸化物を構成する金属元素A、Bの塩とクエン酸とを溶解した水溶液を調製する第1工程と、該水溶液を乾燥して上記金属元素のクエン酸錯体を形成する第2の工程と、該クエン酸錯体を真空中または不活性ガス中350℃以上で加熱・仮焼成する第3の工程と、その後、酸化雰囲気中で焼成する第4の工程と、からなる。

【0036】第1工程における金属元素A、Bの塩としては、硝酸塩または酢酸塩がよい。これは、第3工程の仮焼成で金属元素以外の残存物を分解できるためである。たとえば硝酸塩の場合、塩素が残存して触媒活性や吸着活性等の特性に影響を与える。

【0037】これらの金属元素の塩は、上記化学式 $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_3$ の組成となるような配合割合とする。

【0038】クエン酸の配合量としては、形成するペロブスカイト型構造の複合酸化物1モルに対して、2～2.4モルの範囲とするのがよい。該配合量が2モル未満では錯体形成が困難となる場合があり、2.4モルを越えると錯体形成には十分であるが、金属元素の均一な混合が困難となる場合がある。

【0039】金属元素の塩とクエン酸とを溶解した水溶液を調製する方法としては、たとえば、金属元素の塩をイオン交換水に溶解し、また、別のイオン交換水にクエン酸を溶解し、この両者を混合する方法がある。

【0040】第2工程における乾燥条件としては、クエン酸錯体が分解しない温度範囲で速やかに水分を除去する条件（たとえば、室温～150℃、2～12時間）が適する。

【0041】第3工程では、上記金属元素のクエン酸錯体を真空中または不活性ガス中350℃以上で加熱して仮焼成する。この仮焼成の雰囲気は、真空中または不活性ガス中とする。なお、真空中の方が不活性ガス中よりも上記分解が促進されるので好ましい。

【0042】前記加熱温度が350℃未満では、クエン酸および出発原料である金属元素の塩からの残存物（有機物、硝酸根等）が加熱分解できず残存してしまう。また、加熱温度は500℃を越えても差し支えないが、エネルギーの無駄や仮焼成用装置の損傷が生じるので好ましくない。

【0043】第4工程では、上記仮焼成体を焼成する。焼成方法としては限定はないが、酸化物を形成するため、大気中のような酸素が存在する酸化雰囲気とする。

【0044】また、焼成温度としては、700～950℃の範囲が好ましい。700℃未満の温度においては、ペロブスカイト型構造の結晶が成長しにくい。また、9

50℃を越える温度では、結晶成長が進みすぎるため、適度な格子欠陥を有して格子内に存在していた貴金属が結晶格子外へ出てしまったり、比表面積が低下して活性が低下するおそれがある。

【0045】また、焼成時間は、1時間程度でも焼成体を得られるが、長時間ほど結晶化率の高い複合酸化物が得られるため、2～5時間が好ましい。

【0046】(実施例1)

【0047】(触媒の調製) 硝酸ランタン21.67g (0.05モル)をイオン交換水50mlに溶解した。10 また、酢酸コバルト11.56g (0.045モル)をイオン交換水50mlに溶解した。また、ジニトロジアンミン白金硝酸21.35g (0.005モル)をイオン交換水30mlに溶解した。また、クエン酸25.2g (0.12モル)をイオン交換水120mlに溶解した。これら4種類の水溶液を混合し、約250mlの混合溶液を作製した。

【0048】この混合溶液をエバポレータで減圧しながら80℃の湯浴中で約4時間かけて蒸発乾固させ、クエン酸錯体を作成した。このクエン酸錯体を真空ポンプで20 減圧(10<sup>-2</sup>torr以下)しながらマントルヒータにより80℃から400℃まで温度が急激に上昇しないようにゆっくり昇温した。なお、130℃付近から酢酸とクエン酸とが分解しはじめた。250～400℃で硝酸根が分解し黄色のガスが発生するので、この発生ガスがなくなることを確認してこの熱処理を完了した(約3時間)。これにより有機物および硝酸根を除去した仮焼成体を作成した。

【0049】この仮焼成体を粉末にした後、るつぼに入れて空気雰囲気中で750℃の温度で3時間焼成した。これにより、LaCo<sub>0.9</sub>Pt<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>で示される組成のペロブスカイト型構造複合酸化物を製造した。

【0050】また、上記と同様にして、LaFe<sub>0.9</sub>Pt<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>、LaMn<sub>0.9</sub>Pt<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.9</sub>Pt<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>、Sr<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>Pd<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>で示される組成のペロブスカイト型構造複合酸化物も製造した。

【0051】(排ガス浄化材の作製) LaCo<sub>0.9</sub>Pt<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>で示される組成のペロブスカイト型構造複合酸化物100重量%、ジルコニアゾル20重量%、水75重量%を混合し、攪拌して本実施例の触媒を含む懸濁液を作成した。次に、押出し成形法により形成したコー20 ジェライトを主成分とする多数のセルで構成されるハニカム状多孔体からなるモノリス担体に前記触媒を含む懸濁液を含浸させた後、700℃で3時間これを焼成して触媒を担持した。

【0052】次に、アルミナ粉末50重量部、ジルコニアゾル15重量部、ポリビニルアルコール2重量部、水50重量部を混合攪拌し、ハニカム状多孔体からなるモノリス担体の両端面部のセル注入用材料を作成した。50

【0053】次に、触媒を担持したハニカム状多孔体の両端に交互にセル注入用材料を各セル同量ずつ注入することにより、一つのセルに流入する排ガスがセル壁を通過して他のセルに移行した後排出されるよう、排ガス入口側および出口側閉塞部を形成した。これを空気雰囲気700℃で3時間焼成し、担体が多孔質フィルターからなる実施例1の排ガス浄化材を作製した(試料No. 1)。

【0054】次に、ペロブスカイト型構造複合酸化物をLaFe<sub>0.9</sub>Pt<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>、LaMn<sub>0.9</sub>Pt<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.9</sub>Pt<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>、Sr<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>Pd<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>に変えたこと以外は前記実施例と同様の操作により、実施例1の排ガス浄化材を作製した(順に、試料No. 2、3、4、5)。

【0055】(実施例2)

【0056】実施例1において、ハニカム状多孔体の両端にセル用注入剤を注入しないこと以外は実施例1と同様の操作により、化学式がLaCo<sub>0.9</sub>Pt<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>、LaCo<sub>0.9</sub>Pt<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>、LaFe<sub>0.9</sub>Pt<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>、LaMn<sub>0.9</sub>Pt<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.9</sub>Pt<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>、Sr<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>Pd<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>で示されるペロブスカイト型構造複合酸化物を多孔質ハニカム担体に担持した実施例2の排ガス浄化材を作製した(順に、試料No. 8、9、10、11、12、13)。

【0057】(比較例1の排ガス浄化材の作製) γ-アルミナ粉末100gをビーカーに入れ、これにイオン交換水300mlを加えて攪拌した。次に、この溶液に白金の含有量が4.47重量%のジニトロジアンミン白金硝酸溶液37.29gを加え攪拌し、懸濁液を作製した。この懸濁液を引き続き攪拌しつつ電気ヒータで加熱し、水分を蒸発させ、白金粒子をアルミナ粉末の表面に均一に分散担持させた。

【0058】次に、白金を担持したアルミナ粉末をるつぼに移し、大気雰囲気中500℃で1時間加熱して残留する硝酸根を分解除去し、白金担持アルミナ触媒粉末を得た。該触媒粉末の白金含有量はγ-アルミナ粉末120gに対して白金2gであった。次に、この触媒を用いて実施例1と同様の触媒担持操作を行って、比較例1の排ガス浄化材を作製した(試料No. 6)。

【0059】(比較例2の排ガス浄化材の作製) 実施例1で用いた押出し成形法により形成したコージェライトを主成分とするハニカム状多孔体からなるモノリス担体に、触媒を担持しないこと以外は実施例1と同様の方法により、比較例2の排ガス浄化材を作製した(試料No. 7)。

【0060】(比較例3の排ガス浄化材の作製) 比較例1において担体を多孔質フィルターから多孔質ハニカム担体に変えたこと以外は比較例1と同様の操作により比較例3の排ガス浄化材を作製した(試料No. 14)。

【0061】（比較例4の排ガス浄化材の作製）比較例2において担体を多孔質フィルターから多孔質ハニカム担体に変えたこと以外は比較例2と同様の操作により比較例3の排ガス浄化材を作製した（試料No. 15）。

【0062】（評価試験）作製した前記排ガス浄化材の評価試験を行った。試験は、排気量2.45lの渦流式ディーゼルエンジンの排ガス管に排ガス浄化剤を配置し、排ガスを排ガス浄化材に導入して行った。また、配置した排ガス浄化材と排ガス浄化材の上流の排ガス管には電気ヒータを設け、加熱できるようにした。

【0063】排ガス浄化材の下流側の排ガス管には排ガス分析用のガス導入管を接続し、このガス導入管を自動車排ガス分析計へ接続して排ガスを導き、これにより排ガス中のNO<sub>x</sub>（NO）濃度およびHC濃度を測定した。測定値は、排ガス浄化材を設置せずに測定した場合のNO<sub>x</sub>濃度、HC濃度を基準として、NO<sub>x</sub>浄化率、HC浄化率を算出した。

【0064】また、バティキュレートの測定は、排ガス浄化材の上流側と下流側で交互に一定時間バティキュレートをフィルター捕集し重量測定によりおこなった。

【0065】また、排ガス浄化材に捕集されたバティキュレートが着火燃焼し始める温度を圧力測定用センサで求め再生開始温度とした。

【0066】排ガス浄化材を設置しない場合、エンジン回転数1600rpmにおける排ガス中のNO<sub>x</sub>濃度は350ppmであった。また、HCの濃度は130ppmであった。また、バティキュレートは4.2g/hであった。

【0067】担体が多孔質フィルターからなる排ガス浄化材を使用した場合の再生開始温度と、この温度におけるNO<sub>x</sub>、HC、およびバティキュレートの浄化率を表1に示す。

【0068】

【表1】

試料No.	排ガス浄化材に担持した触媒の種類 (担体：耐熱性多孔質フィルター)	再生開始 温度(℃)	NO <sub>x</sub> 浄化率 (%)	HC 浄化率 (%)	バティキュレート 浄化率(%)
1	LaCo <sub>0.8</sub> Pt <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	360	45	93	81
2	LaFe <sub>0.8</sub> Pt <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	355	50	90	80
3	LaMn <sub>0.98</sub> Pt <sub>0.02</sub> O <sub>3</sub>	380	35	89	82
4	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Cr <sub>0.98</sub> Pt <sub>0.02</sub> O <sub>3</sub>	375	30	88	80
5	Sr <sub>0.6</sub> Ba <sub>0.1</sub> Co <sub>0.85</sub> Pd <sub>0.15</sub> O <sub>3</sub>	385	25	86	81
6	Pt 担持触媒なし	590	6	89	80
7		625	0	4	0
	実施例				
	比較例				

【0069】担体が多孔質ハニカム担体からなる排ガス浄化材を使用した場合の入りガス温度と、この温度におけるNO<sub>x</sub>、HC、およびバティキュレートの浄化率を表2に示す。

【0070】

【表2】



	試料No.	排ガス浄化材に担持した触媒の種類 (担体：耐熱性多孔質ハニカム)	入りガス 温度 (°C)	NO <sub>x</sub> 浄化率 (%)	H <sub>2</sub> C 浄化率 (%)	バニカム 浄化率 (%)
実施例	8	LaCo <sub>0.9</sub> Pt <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	419	26	89	49
	8	LaCo <sub>0.9</sub> Pt <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	396	29	90	39
	8	LaCo <sub>0.9</sub> Pt <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	322	11	91	33
	9	LaCo <sub>0.95</sub> Pt <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	368	24	88	31
	10	LaFe <sub>0.8</sub> Pt <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	404	16	89	51
	11	LaMn <sub>0.98</sub> Pt <sub>0.02</sub> O <sub>3</sub>	347	21	90	11
	12	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Cr <sub>0.95</sub> Pt <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	381	17	89	38
	13	Sr <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> Co <sub>0.85</sub> Pd <sub>0.15</sub> O <sub>3</sub>	355	9	85	21
比較例	14 15	Pt 担持触媒なし	384 395	4 0	89 3	0 0

11

(7)

特開平7-116519

12

【0071】表1、表2の結果より、本実施例の触媒は、比較例の触媒に比べて高いNO<sub>x</sub>HC、およびバニカムの浄化率を有しており、優れた排ガスの浄化が行われたことがわかる。

10

20

30

40

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/64	Z A B	8017-4G		
23/652				
23/656				
		8017-4G	B 0 1 D 53/36	1 0 4 A
		8017-4G	B 0 1 J 23/64	1 0 3 A
				1 0 4 A

(72)発明者 杉浦 正治  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 植野 秀章  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動  
車株式会社内  
(72)発明者 水野 達司  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動  
車株式会社内